

HCHO分子の高分解電子スペクトルのシュタルク効果による研究

著者	佐藤 嘉一
号	539
発行年	1977
URL	http://hdl.handle.net/10097/24142

氏名・（本籍）	さ と よ い 佐 藤 嘉 一
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理第 5 3 9 号
学位授与年月日	昭和 5 2 年 1 2 月 2 2 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
最 終 学 歴	昭和 3 3 年 3 月 東北大学理学部卒業
学位論文 題 目	HCHO分子の高分解電子スペクトルの シュタルク効果による研究
論文審査委員	（主査） 教 授 伊 藤 光 男 教 授 中 川 一 朗 教 授 尼 子 義 人 教 授 岩 泉 正 基

論 文 目 次

第一章	序 論
第二章	F・P干渉分光計
第三章	同期波長走査型F・P干渉分光器
第四章	観測、および、その結果
第五章	シュタルク効果
第六章	結 論

論文内容要旨

第一章 序 論

分子の励起電子状態の解明は、それが最も強く要求されている分野の一つであるにもかかわらず、それについての実験データは、基底電子状態分子に較べ非常にすくない。もし、励起電子状態分子のマイクロ波スペクトル、および、そのシュタルク効果が観測可能であれば、実験データは豊富に得られるはずである。しかし、励起電子状態分子は、不安定で寿命が短かく、そのため、マイクロ波吸収スペクトルが観測可能となるほどの密度を得る事は、ほとんど不可能である。

現在では、これにかわるものとして、気相分子の吸収電子スペクトルの回転構造解析が行なわれている。そして、マイクロ波吸収スペクトルの場合と同様に、電子スペクトルのシュタルク効果を用いて、回転構造解析、あるいは、励起電子状態の電気双極子モーメントを決定しようとする研究が、最近特に注目されて来ている。

しかし、この電子スペクトルのシュタルク効果観測にあたっては、非常に分解能の大きい分光器が必要とされる。KlempererやLombardiは焦点距離10m近い回折格子分光器を用い、写真法でこの研究を行っている。

これ等の長焦点距離回折格子分光器は、一般に暗く、振動や大気圧の変動の影響を受け易く、理論通りの分解能を得られないという欠点を持っている。

本研究では この難点を避けるため、主分光素子としてファブリー、ペロー干渉計(F・P干渉計)を用いた分光器を開発、製作し、それを用いて観測を行った。

シュタルク効果の解析にあたっては、モデルスペクトルを画くための、大型電子計算機用プログラムを開発し、得られたモデルスペクトルと観測結果を比較する事によって、ホルムアルデヒドの最低 $n-\pi^*$ 状態の電気双極子モーメントを決定した。

なお、このプログラムを用いて、強電場の下では、対称コマ分子のシュタルク効果が、一次の摂動論による取扱いからどのように外れて行くか、又、一次の摂動論が適用できる電場の限界はどこか、等について考察を行った。

第二章 F・P干渉分光計

この章では、F・P干渉計の装置関数、分解能、自由スペクトル範囲、その他全般にわたって一般的な総括を行った。

F・P干渉計は、そのすぐれた分解能の故に、輝線スペクトルの微細構造の観測、あるいは、レーザー分光学において多用されてきた。

この干渉計は、非常に大きい干渉次数を用いて高分解能を得ている。そのため、観測にあたって、

次数の重なりを除かねばならず、観測可能範囲（自由スペクトル範囲）は非常にせまくなる。たとえば、 3000 Å 付近の観測においては、分解能 100 万以上も容易に得られるが、自由スペクトル範囲は 0.1 Å に達しないのが普通である。

このような欠点を持つため、 $F \cdot P$ 干渉計を主分光素子として用いた分光器は、分子分光学の分野においては、例外を除き、実用化されていなかった。しかし、 $F \cdot P$ 干渉計を利用した分光器は、大型回折格子分光器より容易に高分解能を得る事ができ、その上、振動や大気圧変動による影響を受け難く、小型に製作できるという利点がある。そのため、何等かの方法により、そのすぐれた分解能を保持したまま、自由スペクトル範囲を拡大した $F \cdot P$ 干渉分光器の開発が期待されていた。

第三章 同期波長走査型 $F \cdot P$ 干渉分光器

$F \cdot P$ 干渉計の高い分解能を保持したまま、自由スペクトル範囲を拡大するためには、 $F \cdot P$ 干渉計と回折格子の同期波長走査をおこなえばよい。この章では、 $F \cdot P$ 干渉計と回折格子補助分光器の組合せに対し、種々の同期波長走査法を仮定し、そのそれぞれに検討を加え、優劣を議論した。次いで、本研究で実用化した、 $F \cdot P$ 干渉計と回折格子分光器の圧力走査による同期波長走査法に、理論的根拠を与えた。

$F \cdot P$ 干渉計の、最も安全な波長走査法は、干渉計中の気体の圧力を変化させる事により、光の干渉行路差を変える方法（圧力走査法）である。この圧力走査法を用いる事にすると、複雑な圧力制御法を採用しない限り、 $F \cdot P$ 干渉計の波長走査速度を一定に保つ事はできない。それ故、機械的方法によっては、 $F \cdot P$ 干渉計と回折格子の同期波長を一致させながら、波長走査を行なう事は難かしい。

$F \cdot P$ 干渉計と回折格子を、それぞれ別の気密容器中に置き、両容器中の気体の圧力を同時に変化させれば、両者の同期波長は一致したまま変化し、同期波長走査は可能となるようにみえる。しかし、この方法を実際に適用した分光器を製作しようとすれば、回折格子前面に気体プリズムが生ずる事は避けられない。そして、この気体プリズムによる分散が、同期波長走査の条件を崩す事になる。

この気体プリズムと回折格子を一体とした系の分散を計算し、検討した結果、気体プリズムの頂角を適当な値に選ぶならば、気体プリズムの存在による同期波長走査の条件からのずれは、実用上無視できる事を示した。

この方法を用いて、 $F \cdot P$ 干渉計の高分解能という特徴を失なう事なく、自由スペクトル範囲を拡大する事ができる。

この波長走査法は、機械的な運動部分が全くないにもかかわらず、波長走査が可能であり、種々の分野にわたって応用範囲は広いものと思われる。

第四章 観測，および，その結果

この章では，前章で理論的根拠を与えられ，製作された分光器を用いての観測例を示した。

自由スペクトル範囲 2.5 cm^{-1} の F・P 干渉計を用いた分光器で，波数差 3.0 cm^{-1} の輝線スペクトル，Hg の 3663.28 Å と 3662.88 Å ，および，ホルムアルデヒドの 3390 Å バンドの吸収スペクトルの一部を観測した。

その結果から，この分光器の高分解能と，自由スペクトル範囲の拡大がはっきり示された。

又，ホルムアルデヒドの 3390 Å バンド中の $^3\text{P}_5(5)$ のシュタルク効果を観測した。 15.6 KV/cm の静電場に対して 0.29 cm^{-1} の分裂巾が得られた。これに対する解析は第五章で行なった。

第五章 シュタルク効果

この章では，まず，対称コマ分子のシュタルク効果について全般的な考察を行ない，次いで，一次の摂動論によらず，エネルギー行列を直接対角化する方法でシュタルク効果を議論するための，大型電子計算機用プログラムを開発し，それによって考察を行った。

永久電気双極子モーメント μ を持つ対称コマ分子を，静電場 E の中に置いたとする。一次の摂動論によれば，その，各電子状態の回転エネルギー準位は

$$\Delta W = -\mu E M / J(J+1)$$

だけ変化し，そのため M についての縮退がとけ，一本の遷移は何本かに分裂する（シュタルク効果）。この分裂巾は，一般には，ドップラー巾より小さいので，高分解能分光器を用いても，その一本一本は観測できず，それ等の包絡線が観測される。

遷移が電気双極子による場合，電場に平行方向の偏光のみを取り出して，Q分枝を観測すれば，包絡線は二つの山を持ちダブルットになったように観測される。又，この偏光方向でP，R分枝を観測すれば，包絡線はブロードになったように観測される。偏光方向を電場に垂直にとった場合，包絡線がダブルットになるか，ブロードになるかの選択則は上と逆になる。遷移が磁気双極子による場合の選択則は，電気双極子遷移の場合と全く逆になる。このようにシュタルク効果は回転構造解析にあたって，大きな手がかりを与える。

それのみならず，この包絡線の分裂巾は，分子の基底，励起両電子状態の電気双極子モーメントに関係しているので，シュタルク効果の解析から，励起電子状態の電気双極子モーメントについての情報が直接入手できる。

しかし，この場合，加える電場はかなり大きいのが普通である。それ故，どの程度の大きさの電場迄，一次の摂動論が適用できるかの吟味，および，その限界を越えた場合に対する考察が必要となる。そのため，電場中の対称コマ分子の，基底，励起両電子状態について，エネルギー行列を直接対角化する方法を用いて，モデルスペクトルを画くプログラムを作製し，電子計算機によってこれ等の考察も行った。

行列の対角化にあたり、一般に用いられている①連分数展開法、②C法、③Newton法、の各法について根の収束性を検討し、③が最良である事を確かめた。

又、第四章での観測結果と、この章で計算したモデルスペクトルとの比較から、ホルムアルデヒドの最低 $n-\pi^*$ 状態の電気双極子モーメントを 1.65 D と決定する事ができた。

第六章 結 論

製作した分光器は、高分解能分光器として分子分光学の分野で、充分実用可能である事が確かめられた。

気相分子の電子帯吸収スペクトルのシュタルク効果解析のための、電子計算機用プログラムを製作した。それによって、ホルムアルデヒドの最低 $n-\pi^*$ 状態の電気双極子モーメントを決定すると共に、大きな電場の下では、シュタルク効果が一次の摂動論の結果とどのように異ってくるかを考察した。

この分光器、および、プログラムの開発は、励起電子状態分子についての情報を得るための有力な武器を提供する事になるであろう。

論文審査の結果の要旨

本論文はファブリー・ペロー干渉計による高分解能分光器の作成と、それによるホルムアルデヒド分子の電子スペクトルの振動回転線のシュタルク効果を研究したもので6章からなる。

第一章序論においては励起電子状態分子の研究における高分解能分光学の重要性について概観し、本研究の目的を明示した。すなわち、従来高分解能分光に使用されてきた回折格子分光器は外界からの影響を受けやすく理論分解能を達成できない難点がある。この難点を避けるため、主分光素子としてファブリー・ペロー干渉計を用いることの有利性が述べられている。第2章では高分解能ファブリー・ペロー分光器の装置関数、分解能自由スペクトル範囲、その他全般にわたって一般的総括を行っている。第3章ではファブリー・ペロー干渉計と回折格子補助分光器の組合せに対し、種々の同期波長走査法を仮定し、それぞれについて検討を行った。また、ファブリー・ペロー干渉計と回折格子分光器の圧力走査による同期波長走査法に理論的根拠を与えた。以上の理論的検討に基づいた分光器の設計・製作及び性能テストが第4章に述べられている。その結果、製作した分光器の高分解能と自由スペクトル範囲の拡大がはっきり示された。この分光器を用いたホルムアルデヒドの $n-\pi^*$ 電子遷移のシュタルク効果の測定、及びその解析が第4章、5章にわたって述べられている。シュタルク効果の解析にあたり、エネルギー行列を直接対角化することの必要性を指摘し、解析のためのプログラム、及びそれを用いた解析結果を与えている。その結果、ホルムアルデヒドの励起電子状態の双極子能率は 1.65 D と決定された。

以上のように本論文は、ファブリー・ペロー干渉分光計の最大の問題点である自由スペクトル範囲の拡大に成功し、高分解能分光法に新たな手段を提供し、分子分光学の発展に寄与したといえる。よって、この論文は著者が自立して研究を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示しており、佐藤嘉一提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。